

МОДЕЛЬ РАЗРУШЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ПРОБОЕ

Мамчуев М. О., Карпенко С. В.

НИИ прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик
sv_karpenko@mail.ru

Развитие лазерной техники, в частности, техники генерирования мощных световых потоков, сдерживается тем, что под действием лазерного излучения большой интенсивности в оптических элементах лазеров происходят необратимые изменения, обусловленные оптическим пробоем. Интерес к явлению оптического пробоя в прозрачных диэлектриках прежде всего обусловлен практическими потребностями лазерной техники, так как решение проблемы фокусировки и передачи мощных лазерных импульсов невозможно без выяснения механизмов лазерного разрушения диэлектриков. Лазерное разрушение имеет и самостоятельный научный интерес как один из фундаментальных вопросов физики взаимодействия интенсивного электромагнитного излучения с веществом.

В данной работе предлагается механизм оптического пробоя твердых предельно чистых диэлектриков, связанный со скачкообразным сужением запрещенной зоны, то есть «металлизацией» диэлектрика в интенсивном поле световой волны лазерного излучения. Причем теория металлизации рассматривается в формализме функционала электронной плотности.

Теоретические аспекты механизма собственного оптического пробоя базируются на известных экспериментальных фактах [1–5]. Считается, что взаимодействие лазерного излучения с матрицей вещества ведет к возникновению интенсивной туннельной, ударной или многофотонной ионизации матрицы материала [5–8], приводящей к нелинейному накоплению свободных зарядов, что, в свою очередь, вызывает рост поглощения, возникновение плазмы в фокальном объеме и последующее разрушение образца в мощных световых полях.

Однако предлагаемые механизмы оптического пробоя не объясняют всей совокупности экспериментальных данных. Так, известные механизмы собственного оптического пробоя рассматривают допороговую ионизацию матрицы, то есть предполагают появление свободных электронов при допороговом возбуждении. Однако имеются экспериментальные работы [1, 7, 8], в которых показано, что, например, для силикатных стекол и кварца, когда пороги пробоя очень высоки (около 10^{13} Вт/см²), при энергиях кванта излучения, меньших $(1/2)E_{gv}$ (E_{gv} – ширина запрещенной зоны диэлектрика в объеме), не наблюдается образование центров окраски и собственной люминесценции даже при облучении лазерным излучением с мощностью 0.95 – 0.98 от пороговой. Такие результаты невозможно объяснить в рамках лавинной и многофотонной ионизации. В частности, трудно в рамках этой теории объяснить экспериментальный факт несущественной зависимости порога оптического пробоя от частоты падающего света, так как вероятность n – фотонного процесса ($\omega^{(n)}$) степенным образом зависит от интенсивности падающего излучения (I) [9]: $\omega^{(n)} \sim I^n$.

Авторы работ [1, 7, 8] предложили механизм собственного оптического пробоя диэлектриков, связанный со скачкообразным изменением оптических параметров среды, в частности, скачкообразным возникновением спектра электронных состояний, соответствующих обобществлению валентных электронов, то есть «металлизацией» ма-

териала при достижении пробивной напряженности электрического поля лазерного излучения. Подобное превращение в некотором смысле аналогично переходу Мотта [10, 11] диэлектрик–металл, но охватывает только электронную подсистему, с другой стороны, оно может рассматриваться как предельный случай эффекта Франца–Келдыша [12], когда происходит скачкообразное сужение запрещенной зоны в поле световой волны. В результате в центре каустики фокусирующего объектива образуется “металлический” зародыш, поглощение лазерного излучения в котором и приводит к возникновению плазменного облака в фокальном объеме и последующему разрушению образца.

Согласно экспериментальным данным [6], под влиянием мощного лазерного излучения в диэлектрике можно создавать мегабарные давления. Оценим теперь давление

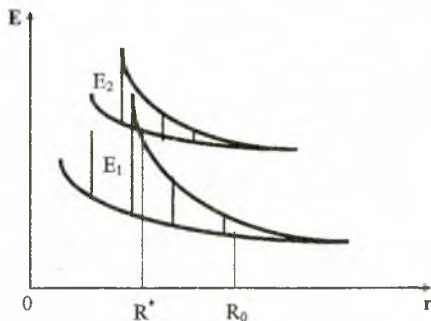


Рис. 1. Схематическое поведение энергетических зон кристалла при сжатии.

всестороннего сжатия, при котором должно происходить “схлопывание” запрещенной зоны диэлектрика (“металлизация”) [13]. Обратимся к щелочно-галогидным кристаллам, для которых пороги пробоя лазерным излучением имеют тот же порядок величин, что и у силикатных стекол [14]. Схематическое поведение энергетических зон при сжатии кристалла изображено на рис. 1. Используемые на рисунке обозначения имеют следующий смысл: E_1 , E_2 — уровни энергии электрона в занятой и свободной зонах соответственно; R_0 — равновесное межчастичное расстояние при нормальном давлении, соответствующее минимуму термодинамического потенциала кристалла; R^* — расстояние между атомами в кристалле в момент пересечения энергетических зон. При сжатии кристалла зоны поднимаются вверх не в одинаковой степени. Часто некоторые уровни нижних зон растут быстрее уровней верхних свободных зон. При пересечении верхнего уровня занятой зоны с нижним уровнем свободной зоны электроны смогут беспрепятственно занимать энергетические уровни обеих зон. Начиная с этого момента, не будет запрета на получение электроном кристалла кинетической энергии от внешнего электрического поля. Кристалл становится проводником — переходит в металлизированное состояние. В данной работе для расчета давления всестороннего сжатия, при котором должна происходить “металлизация” диэлектрика, используется электронно-статистическая модель в формализме метода функционала плотности [15].

В наших расчетах обратимся к ионным кристаллам с решеткой типа NaCl (В1-структура). Эти кристаллы при давлениях десятки и сотни кбар (что гораздо меньше давления металлизации) совершают полиморфный переход в В2-структуру [15, 16]. Поэтому далее при описании термодинамики фазы ионного кристалла будем исходить из модели идеальной кристаллической решетки, имеющей В2-структуру (типа CsCl), состоящей из точечных зарядов разного знака [16]. Температуру будем считать равной абсолютному нулю. Термодинамический потенциал ионной решетки имеет вид [16]:

$$G_{B2}(R) = \sum_{j=1}^Z N_j U_j(a_j R) - \frac{\alpha_B}{R} - V \frac{\partial}{\partial V} \left[\sum_{j=1}^Z N_j U_j(a_j R) \right], \quad (1)$$

где $\alpha_\mu = 1,76268$ – постоянная Малделунга В2-структуры; $U_{B2}(R) = \sum_{j=1}^7 N_j U_j(a_j R)$ – потенциал парного взаимодействия ионов, рассчитанный самосогласованным образом в рамках теории неоднородного электронного газа [15], $a_j = R_j / R_i$ – отношение радиусов j -й и первой координационных сфер, N_j – число ближайших соседей в j -й координационной сфере.

В выражение для термодинамического потенциала (1) необходимо добавить член, описывающий поверхностную энергию кристалла [16]:

$$G_{B2}^{(поверх)} = 4\pi r^2 K \sigma, \quad (2)$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия (далее – поверхностная энергия); r – радиус «кристаллического зерна»; K – численный коэффициент, учитывающий отклонение формы кристалла от идеальной сферической (в случае идеального сферического кристалла $K = 1$). Для расчета поверхностной энергии использовался метод суммирования по плоским сеткам внутри полубесконечного кристалла. В используемом в предлагаемой работе нулевом приближении [16]

$$\sigma(nkl) = \frac{1}{2} n_0(nkl) \sum_i (\beta^{(i)} - 1) W_\infty^{(i)}, \quad (3)$$

где $\beta^{(i)} = \frac{W_s^{(i)}}{W_\infty^{(i)}}$ – отношение сумм по бесконечной плоской сетке и бесконечной решетке для i -го типа сил взаимодействия ионов; n_0 – число частиц на единицу площади сетки; n, k, l – индексы Миллера; $W_s^{(i)}$ и $W_\infty^{(i)}$ – энергия частицы на сетке и в объеме кристалла соответственно, обусловленная i -м типом сил взаимодействия.

Итак, термодинамический потенциал диэлектрической фазы ионного кристалла записывается в виде:

$$G_{B2} = \sum_{j=1}^7 N_j U_j(a_j R) - V \frac{\partial}{\partial V} \left[\sum_{j=1}^7 N_j U_j(a_j R) \right] - \frac{\alpha_\mu}{R} + 2\pi r^2 K n_0(nkl) \sum_i (\beta^{(i)} - 1) W_\infty^{(i)}. \quad (4)$$

В дальнейшем, говоря о фазе (I), будем иметь в виду диэлектрическую фазу со структурой типа CsCl, а под фазой (II) будем понимать металлизированное состояние кристалла. В расчетах считалось, что для фазы (I) огранка поверхности осуществляется гранью (110), имеющей минимальное значение поверхностной энергии. Расчет ее термодинамического потенциала проводился по формуле (4) для случая $T = 0$ К.

Для расчета термодинамического потенциала металлизированной фазы использовалась (для объемной части) модель Гомбоша [17], удовлетворительно описывающая свойства щелочных металлов, а также модель "желе" [18] (для расчета поверхностного вклада в потенциал). Модель Гомбоша позволяет записать энергию решетки металла (отнесенную к паре атомов) в виде

$$U_m = -0.0772Z - \frac{0.9Z^2 + 0.516Z^{3/2}}{R_m} + \frac{1.105Z^{3/2}}{R_m^2} + \frac{3Z(Zr_0^2/6 - 5n^2/32\pi)}{R_m^3} + \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} C_a r_0^3 \frac{Z^{3/2}}{R_m} \quad (5)$$

где Z – состояние окисления металла; R_m – расстояние между ближайшими соседями, r_0 – граничный радиус иона в металле; $C_a = 0.738$ константа в модели Гомбоша. Для определения состояния окисления металлизированной фазы рассмотрим соединение NaCl , когда зона проводимости образуется при однократной (двукратной) ионизации отрицательно заряженных ионов галогенов. Поскольку потенциал ионизации иона Na^+ высок (47.25 эВ), маловероятно, чтобы этот ион также мог потерять электрон. Оказалось, что в данной модели энергетически выгоднее металл с $Z = 1/2$, так как потенциал ионизации атома Cl также довольно высок (13 эВ), и тот выигрыш в энергии, который появляется при переходе в фазу (II), компенсируется энергией, необходимой для образования ионов Na^+ . Таким образом, решетка металлизированной фазы состоит из ионов Na^+ и атомов Cl , а на объем V_m решетки, соответствующей паре этих атомов, приходится один валентный электрон.

Объемная часть термодинамического потенциала фазы (II) при отличном от нуля внешнем давлении записывается в виде:

$$G_{mv} = N(U_m - \frac{\partial U_m}{\partial V_m} V_m), \quad (6)$$

где N – число пар ионов разного знака в исходном кристалле.

Поверхностная энергия металлизированной фазы рассчитывалась по формуле, полученной в модели "желе" [18] без учета вклада ионной подрешетки и дискретности ионов:

$$\sigma_m = -\frac{C}{\beta^3} - \frac{B}{\beta} + A\beta, \quad (7)$$

где

$$A = 9.67 \cdot 10^{-3} n_+,$$

$$B = -5.266 C_a n_+^{2/3} - 2.289 C_a n_+^{1/3} + \frac{0.22 n_+}{\beta (1 + 0.079 n_+^{2/3})} +$$

$$+ 0.084 n_+ \left(\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 + \alpha^3 \ln \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right),$$

$$C = -1.5 \pi n_+^2,$$

причем $\alpha = 0.079 \left(\frac{2}{n_+} \right)^{1/3}$, $\beta = 2.18$ [18]. Величина n_+ – плотность валентных электронов, связана с расстоянием R_m фазы (II) соотношением:

$$n_+ = \frac{3\sqrt{3}}{8} R_m^{-3}. \quad (8)$$

Для полного термодинамического потенциала кристалла кубической формы, с учетом (6) и (7), получим следующее выражение:

$$G_{II} = G_{mv} + AN + 6d_m^2 \sigma_m N, \quad (9)$$

где A – потенциал родства электрона к хлору, d_m – сторона куба кристалла в фазе (II).

Для упрощения расчетов принималось, что зависимость параметра β от "плотности желе" n_+ , изменяющейся с ростом давления, незначительна. Это оправдывается тем обстоятельством, что значение этого параметра для металлов с отличающимися на порядок значениями n_+ весьма близки [18]. Таким образом, давление металлизации можно определить из условия равенства термодинамических потенциалов фаз (I) и (II):

$$G_I = G_{II} \quad (10)$$

Результаты наших расчетов давления металлизации для массивных образцов представлены в табл. 1, по которой также можно сравнить результаты авторов с данными ряда других работ, посвященных расчету давления металлизации ионных кристаллов [19–21]. Кроме того, в таблице 1 приведены, для сравнения, рассчитанные авторами значения давлений полиморфного В1 – В2 перехода, который тоже осуществляется при всестороннем сжатии кристалла [16].

Как и в случае полиморфного превращения [16], для всех исследованных кристаллов наблюдается значительное возрастание давления металлизации при уменьшении размера образца.

Таблица 1. Давления "металлизации" и полиморфного (В1–В2) перехода массивных образцов щелочно-галогидных кристаллов

Кристалл	$p_{мет}$, Мбар				$p(B1-B2)$, кбар
	Авторы	[19]	[20]	[21]	
LiF	27	-	-	-	300
LiCl	20	-	14	-	149
LiBr	18	-	-	-	100
NaF	22	-	-	-	154
NaCl	15	1,3	11	13	138
NaBr	12	1,7	16	-	45
KF	9	0,8	-	17	89
KCl	6	0,5	4	10	29
KBr	5	-	-	-	29
RbF	2	-	-	-	34
RbCl	2	-	-	-	17
RbBr	1,5	-	-	-	14

При этом интересен следующий факт. В работе [16] было обнаружено anomальное поведение фторида лития: в отличие от остальных щелочно-галогидных кристаллов, для кристалла LiF при уменьшении его размера давление полиморфного превращения убывает, а не возрастает. (Этот факт объясняется тем, что данное соединение в В2-структуре имеет поверхностную энергию меньшую, чем в В1-структуре, поэтому учет поверхностного вклада в термодинамический потенциал кристалла «ускоряет» фазовый переход, снижая значение давления полиморфного превращения.) Однако в процессе перехода «диэлектрик – металл» кристалл LiF ведет себя аналогично остальным исследованным в работе щелочно-галогидным соединениям, то есть величина давления металлизации возрастает при уменьшении размера образца. Проведенный в рамках метода функционала плотности расчет показывает, что поверхностная энергия металлизированной фазы фторида лития на 15–20 % больше данной величины для диэлектрической фазы со структурой типа CsCl. Следовательно, закономерно ожидать увеличения давления металлизации для образцов малых размеров, что и подтверждают наши расчеты.

Необходимо заметить, что значения давлений металлизации, рассчитанные нами, в целом, неплохо согласуются с результатами других авторов за исключением резуль-

татов [19], где данные явно занижены. С другой стороны, необходим более строгий учет электронных эффектов, не учитываемых нашей моделью. В частности, нуждаются в дополнительном исследовании эффекты, связанные с деформацией электронных оболочек атомов при сжатии кристалла, существенным может оказаться вклад оболочечных эффектов.

Итак, результаты расчета давлений, при которых осуществляется фазовый переход «диэлектрик–металл», проведенных в рамках метода функционала электронной плотности, свидетельствуют, что порядок давления, создаваемого в диэлектриках, в частности, в щелочно-галогидных кристаллах, при оптическом пробое под влиянием мощного лазерного импульса, совпадает с давлением всестороннего сжатия, при котором происходит «металлизация» вещества. Вследствие этого оптический пробой прозрачных предельно чистых диэлектриков может являться следствием скачкообразного сужения запрещенной зоны в интенсивном поле световой волны за счет высоких давлений.

Список литературы

1. Глебов Л.Б., Ефимов О.М., Либенсон М.Н., Петровский Г.Т. // ДАН СССР. 1986. Т. 287. № 5. С. 1114.
2. Данилейко Ю.К., Маненков А.А., Нечитайло В.С. // Труды ФИАН. 1978. т. 101. с.31.
3. Маненков А.А., Прохоров А.М. // УФН. 1986. Т. 148. № 1. С. 179.
4. Satpathy S., Christensen N.E., Jepsen O. // Phys. Rev. B. 1985. v. 32. p. 6793.
5. Горшков Б.Г., Епифанов А.С., Маненков А.А. // ЖТФ. 1979. Т. 76. № 2. С. 617.
6. Анисимов С.И., Прохоров А.М., Фортвов В.Е. // УФН. 1984. т. 142. вып.3. с. 395.
7. Глебов Л.Б., Ефимов О.М., Петровский Г.Т. // Квантовая электроника, 1983. т. 10. № 3. с. 1490.
8. Глебов Л.Б., Ефимов О.М. // Известия АН СССР. сер. Физическая. 1985. т. 49. № 6. с. 1140.
9. Делоне Н.Б., Крайнов В.П. Нелинейная ионизация атомов лазерным излучением. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2001. 312 с.
10. Мотт Н.Ф. Переходы металл – изолятор. М.: Наука. 1979. 342 с.
11. Бабушкин А.Н., Волкова А.Ю. // Физика экстремальных состояний вещества – 2002. Труды XVII Межд. конф. «Уравнения состояния вещества». Черноголовка: ИПХФ РАН. 2002 с. 30.
12. Келдыш Л.В. // ЖЭТФ. 1958. т. 34. с. 1138.
13. Savintsev A.P., Temrokov A.I. // Ext. abs. 6-th Int. Workshop Electronic Properties of Metal / Non-Metal Microsystems. Prague. Czech Republic. 1997. p. 53.
14. Башарин А.Ю., Савинцев А.П. // Тезисы XVII Межд. конф. «Уравнения состояния вещества». Черноголовка: ИПХФ РАН. 2002. с. 109.
15. Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В., Темроков А.И. Электронно – статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука. 1982. 104 с.
16. Винокурский Д.Л., Карпенко С.В., Кяров А.Х., Темроков А.И.// ДАН. 2001. т. 381. № 6. С. 756.
17. Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применение. М.: Иностран. лит. 1951. 270 с.
18. Кобелева Р.М., Гельчинский Г.Р., Ухов В.Ф. // ФММ. 1978. Т. 45. № 1. С. 25.
19. Жданов В.А., Кучин В.А., Поляков В.В.//Известия ВУЗов. Физика. 1973. №3. с.57.
20. Feldman J.L., Klein B.M., Mehl M.J. // Phys. Rev. B. 1990. v. 42. p. 2752.
21. McMahan A.K. // Phys. Rev. B. 1984. v. 29. p. 5982.